ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Patent number:

JP3244630

Publication date:

1991-10-31

Inventor:

NAKANO TSUYOSHI; DOI HIDEJI; NOGUCHI

MASANOBU; ONISHI TOSHIHIRO

Applicant:

SUMITOMO CHEMICAL CO

Classification:

- international:

C08G61/00; C09K11/06; H05B33/14; C08G61/00;

C09K11/06; H05B33/14; (IPC1-7): C08G61/00;

H05B33/14

- european:

Application number: JP19900043930 19900223 Priority number(s): JP19900043930 19900223

Report a data error here

Abstract of JP3244630

PURPOSE:To obtain an organic electroluminescent element which can be easily formed into a thin film and has a large area and a high luminous efficiency by using a conjugated polymer having specified repeating units as a luminescent layer. CONSTITUTION:An organic electroluminescent element having a luminescent layer between a pair of electrodes at least one of which is transparent or translucent, wherein a conjugated polymer having repeating units of the formula (wherein Ar is a 6C or higher aromatic hydrocarbon group or a ring-substituted group derived by introducing 1-2 substituents of 1-22C hydrocarbon groups or 1-22C alkoxy groups into the aromatic hydrocarbon group) is used as the luminescent layer. When this polymer is used as a luminescent material, an organic electroluminescent element which can be easily formed into an even thin film by spin coating or casting and has a large area and a high luminous efficiency can be obtained. It can be desirably used as a surface illuminant as a backlight or a device such as a flat panel display.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

①特許出願公開

◎ 公開特許公報(A) 平3-244630

Sint. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

❸公開 平成3年(1991)10月31日

C 08 G 61/00 H 05 B 33/14 NLF

8215-4 J 8815-3 K

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

②特 願 平2-43930

郊出 願 平2(1990)2月23日

野 茨城県つくば市北原 6番 住友化学工業株式会社内 ⑫発 明 者 @発 明 茨城県つくば市北原 6番 住友化学工業株式会社内 土 居 秀 個発 明 野 公 茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内 @発 明 沯 大 西 敏 博 茨城県つくば市北原6番 住友化学工業株式会社内 勿出 頭 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番33号 個代 理 弁理士 諸石 光凞 外1名 '

明细存

1. 発明の名称

有機エレクトロルミネッセンス素子

2. 特許請求の範囲

(1)少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層として、一般式

- A r - CH = CH -

(A r は炭素数 6 以上の芳香族炭化水素基、あるいは該芳香族炭化水素基に炭素数 1 ~ 22の炭化水素基、または炭素数 1 ~ 22のアルコキシ基を 1 ないし 2 個置換した核置換体基を表す。)で示される繰り返し単位を有する共役系高分子を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス素子 に関するものであり、詳しくは、作製方法が簡便 で安価な各種表示装置の発光体として用いられる 有機エレクトロルミネッセンス素子に関するもの である。

〔従来の技術〕

有機蛍光材料を用いたエレクトロルミネッセンス素子(以下EL素子という)は、無機EL素子にくらべ、駆動電圧が低くて輝度が高く、どのような色の発光も容易に作ることができるという特徴があり、多くの試みが報告されていた。

〔発明が解決しようとする課題〕

これまで報告されてきた有機物 E L 業子は発光 層を真空中で蒸着することにより作製していた。

しかしながら、真空蒸着法では大量生産に向かず、また大面積の素子を作製するには限度があった。また、EL素子をLCDなどの非発光性のパックライト照明として用いる場合、大面積化の要求は大きく、大量生産も必要である。ところが、これまでよく用いられているトリス(8-ヒドロキンキノリン)アルミニウムやアントラセン等の有機物低分子常光物質を発光層に用いた場合、単独

特閒平3-244630(2)

の物質では塗布による薄膜化は容易ではない。したがって、EL素子のために薄膜を作製しようとすると、真空蒸着法等、限られた製膜方法しか取り得なかった。また、ポリビニルカルパゾールを代表とした高分子半導体にベリレンやトリフェニルブタジエンなどの蛍光物質を分散させたものをスピンコーティングしてEL素子の発光層にする試みがある(Polymer., 24, 748(1983))が、膜の強度や均一な発光面を得るのに問題がある。

(課題を解決するための手段)

従来、導電性高分子として検討されている共役系高分子の中で蛍光を示すものがあることに着目して鋭意検討した結果、共役類の短いものを発光材料として用いると、スピンコーティング法やキャスト法等によって簡便に薄膜化が可能で、しかも大面積で発光効率の高いEL素子が得られることを見い出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、一般式(1)

-Ar - CH = CH - (I)

(Arは炭素数 6以上の芳香族炭化水素基、あ

るいは該労香族炭化水素基に炭素数 1 ~ 22の炭化水素基、または炭素数 1 ~ 22のアルコキシ基を 1 ないし 2 個置換した核置換体基を表す。)で示される繰り返し単位を有する共役系高分子を発光暦として用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子(以下有機 E L 素子と呼称する。)を提供することにある。

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明の有機EL素子の発光層として用いる一般式(1)に示す共役系高分子の合成法は特に限定されないが、例えば以下に述べるようないくつかの方法を用いることができる。

特開昭59-199746および特開平 1 -254734号公 報に記載されているスルホニウム塩分解法では一 般式 (II)

$$B - CH_1 - Ar - CH_1 - B \qquad (\Pi)$$

(Arは炭素数 6 以上の芳香族炭化水素基、または炭素数 4 以上のヘテロ環芳香族炭化水素基、Bは S* X* {R,およびR,は炭素数 1 ~

8のアルキル基、X⁻は対イオン】を表す。) でルキル基、X⁻は対イオン】を表す。) のアルキルを水溶液中、約0℃でアルルを水溶液中、約0億にこれる側鎖にスターを水溶液の中間体、それる側域を有する共役系高分子中間体、のカコールをを変更である。 アルコールを変更である。 アルコールをでする大役系のよりである。 はて方で、カーのでは、では、カーのでは、カーのでは、カーのでは、カーのでは、カーのでは、カーのでは、カーのできる。

次に、特開昭59-199746号公報に記載の脱ハロ ゲン化水素法では一般式(III)

 $X_1 - CH_2 - Ar - CH_2 - X_1$ (III)

(Arは炭素数6以上の芳香族炭化水素基、または炭素数4以上のヘテロ環芳香族炭化水素基、Xiはハロゲンを表す。)

で示されるジハロゲン化合物を溶液中で、tープトキシカリウムなどのアルカリにより縮重合することにより一般式(I)の共役系高分子を得るこ

とができる。

Wittig反応法では、上記一般式(皿)で示されるジハロゲン化合物にトリフェニルホスフィンなどを作用させ、ホスホニウム塩としてこれをジアルデヒド化合物(CHO-Ar-CHO, Arは上記のものと同様)を反応させて一般式(I)の共役系高分子が得られる。

以上の合成方法のうちで、スルホニウム塩分解法、脱ハロゲン化水素法が、発光材料により適した、重合度が比較的高く、共役領長の比較的短い 共役系高分子が得られるので好ましい。

上記の共役系高分子中の炭素数6以上の芳香族炭化水素基としては炭素数6以上の芳香環化合物、あるいはその核置換体が好ましい。炭素数6以上の芳香環化合物としてはpーフェニレン、2,6-ナフタレンジイル、5,10-アントラセンジイルが例示され、好ましくはpーフェニレンである。核置換芳香族炭化水素基としては炭素数1~22のアルコキシ基を1ないし2個核置換したものが好適に用いられる。

特開平3-244630 (3)

置換基である炭素数1~22の炭化水素基置換基と してはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ペン チル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ラウリル、 オクタデシル基などが例示される。また、炭素数 1~22のアルコキシ茲としてはメトキシ、エトキ シ、プロピルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシル オキシ、ヘプチルオキシ、オクチルオキシ、ラウ リルオキシ、オクタデシルオキシ基等が例示され る。核園換芳香族基について、より具体的にはモ フェニレン、2,5-ジメチルーp-フェニレン、 2.5-ジメトキシーローフェニレン、モノエチル - p - フェニレン、2,5- ジエトキシーp - フェ ニレン、2,5-ジエチルーp-フェニレン、モノ ブチルーp-フェニレン、モノブトキシ-p-フ ェニレン、モノブチルーローフェニレン、2,5~ ジブトキシーp - フェニレン、2,5~ ジヘプチル - p - フェニレン、2,5- ジヘプトキシーp - フ ェニレン、2.5-ジオクチル-p-フェニレン、 2.5-ジオクトキシ-p-フェニレン、2,5-ジ

ラウリルーpーフェニレン、2,5-ジラウリルオキシーpーフェニレン、2,5-ジステアリルーp ーフェニレン、2,5-ジステアリルオキシーpーフェニレン等が例示される。

p - フェニレン、 p - フェニレン核 置換体が発光 輝度の高い有機 E L を与えるので好ましい。

使用する一般式(I)の共役系高分子をスピンコート法あるいはキャスト法で均一な薄膜を得るにはその分子量は十分高いことが必要である。重合度は5以上であり、より好ましくは10~50000である。具体的にはゲルパーミエションクロマトグラフィーによる分子量測定において分子量2800の標準ポリスチレンに相当する溶媒溶出位置以前に溶出する高分子量を有するものがより効果的である。

スルホニウム塩分解法で得られる高分子中間体を用いる場合には、共役系高分子に転換するために側鎖の脱離処理を行う。脱離処理として光エネルギー、熱を与える方法が一般的であるが、加熱処理が好ましい。側鎖の熱脱離処理によって共役

鎖長を形成させる際、熱処理温度によって共役鎖 長を規定できる。すなわち、ある一定の温度以下 であれば熱処理温度が高いほど共役鎖長が長くな る。したがって熱処理温度としては共役鎖長を調 節するため、一般的に、発光材料として用いる場 合は比較的共役額長が短い方が好ましいので低温 加熱処理を行うのが好ましい。具体的な熱処理温 度例としてポリーp-フェニレンビニレンスルホ ニウム塩中間体を挙げると、発光材料として用い る場合は室温~200℃で熱処理を行うのが好まし い。熱処理時間については、側鎖の脱離反応が起 こる時間であれば特に制限はなく、一般的には10 分~20時間、好ましくは30分~8時間程度である。 熱処理する際の雰囲気については、高分子フィル ムの変質が起こらない雰囲気、特に酸素、空気に よる酸化反応が起こらない雰囲気であれば特に限 定されず、一般的にはN,、Ar、He等の不活性ガ ス雰囲気であり、また真空下あるいは不活性媒体 中であってもよい。

高分子中間体スルホニウム塩の対イオンXでにつ

いては、CI⁻、Br⁻等のハロゲンイオン、さらにそのハロゲンイオンを置換することによって、BF₁-、 pートルエンスルホン酸イオンの種類によっての分子中間体スルホニウム塩の性質は異なり、イオンの場合によればCI⁻よりもBr⁻が対イオンがの場合にはN,N-ジメチルホルムアミド等の有機溶媒可溶となり、pートルエンスルホン酸イオンの場合には高分子スルホニウム塩中間体質をアルコキシ基化することが可能である。

本発明のEL素子の構造を第1図に示す。EL素子の製造過程で用いる透明な薄膜電極としては導電性の金属酸化物膜、半透明の金属薄膜等が用いられる。この電極の材料として具体的には、インジウム・スズ・オキサイド(1TO)、酸化スズ(NESA)、Au、Pt、Ag、Cu等が用いられ、膜厚としては50人~1μm程度、好ましくは、100人~500人程度であり、作製方法としては、真空蒸篭法、スパッタリング法、メッキ法などが用い

35周平3-244630 (4)

られる。

上記の共役系高分子の発光層は、一般式(1)で示される高分子中間体の溶液を電極上にスピンコーティング法。キャスト法で薄膜を形成することができる。また、共役系高分子自体が溶媒に可溶な場合は、共役系高分子の溶液を同様にして薄膜を形成することできる。

発光層の膜厚は特に限定されないが、たとえば $50~\rm{\AA}\sim 10~\mu$ m、電流密度を上げて発光効率を上げるために好ましくは $100~\rm{\AA}\sim 1~\mu$ m である。

本発明の有機E L 素子は例えば第1図で示すように、透明基板 1 上に前記の透明電極 2 、共役系 高分子の発光層 3 、電優 4 を順次設けることにより得られるが、より発光効率を上げる目的で電荷輸送体層を該発光層の片側または両側に設ける、すなわち、透明電極上に(発光層/電荷輸送層/発光層)または(電荷輸送層/発光層/電荷輸送層)を設ける構造をとることもできる。

電荷輸送暦としては、例えば特開昭59-194393

号公報等に記載の公知の化合物を用いることができる。具体的にはトリフェニルジアミン誘導体、ペリレン誘導体等が好ましく挙げられる。さらにポリー2、5ーチエニレンビニレン等の共役系高分子等も用いることができる。

(発明の効果)

本発明のEL素子における発光層は熱的に安定であり、共役系高分子中間体あるいは共役系高分子は有機溶媒に可溶であり賦形性に富み、素子作製が容易に行える。

本発明によるEL素子によれば、バックライト としての面状光源、フラットパネルディスプレイ 等の装置として好適に使用される。

(実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何ら制限されるものではない。

実施例 1

特開平 1 - 79217号公報に記載の方法に従い、 2. 5 ー ジヘプチルオキシー p ー キシリレンジブロミドを t ー プトキシカリウムで縮重合して、ポリー 2.5 ー ジヘプチルオキシー p ー フェニレンビニレン (HO-PPV) を得た。このクロロホルム溶液を、ITO薄膜をスパックリングによって200人の厚みで付けたガラス基板上に回転数2000 rpnのスピンコーティング法により1000人の厚みで塗布し、発光層とした。さらに、その上にAℓ電極を蒸着によって1000人の厚みで作製した。ITO電極、A1電極には銀ペーストで端子をとり、エポキン樹脂で固定した。

作製した有機EL素子に、電圧40Vを印加した ところ、2.5mA/cm¹の電流密度で、輝度0.06cd /m¹の黄橙色の発光が確認された。発光スペクト ルのピーク波長は580mmでHO-PPVスピンコート薄膜の蛍光のスペクトルと一致していた。また、発光強度は電流密度に比例して増加した。 実施例 2

特開平1-9221 号公報に記載の方法に従い、2,5-チェニレンジスルホニウムプロミドをアルカリで重合し、メタノールと反応させてポリー2,5ーチェニレンピニレン(PTV)の中間体であるポリー2,5ーチェニレンメトキシェチレンを得た。ITO薄膜をスパッタリングによって200人の厚みで付けたガラス蒸板に、得られたPTV中間冷のN.Nージメチルホルムアミド(以下DMF)溶液を回転数2000rpmのスピンコーティング法により700人の厚みで塗布した。その後、N:中で200℃、2時間無処理した。無処理することによりPTV中間体の膜厚は400人に減少していた。ここで、赤外吸収スペクトルを測定したところ1100cmでの中間体特有の吸収ピークがなくなっていたことからPTV構造を確認し、電荷輸送層とした。

次いで、特開昭59-199746の記載に従い、p-

14 開平3-244630 (5)

キシリレンピス(ジエチルスルホニウムブロマイド)を水溶液中、水酸化ナトリウム水溶液を滴下して重合し、ポリーローフェニレンピニレン(以下PPV)の中間体であるポリーローフェニレンピス(ジエチルスルホニウムブロマイド)エチレン(以下PPV中間体)水溶液を得た。

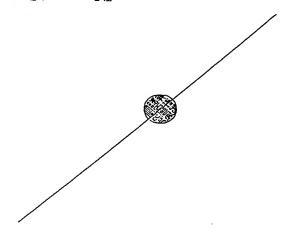
その上に、上記PPV中間体水溶液を回転数 20 00 rpmでスピンコーティングした。このときの膜・厚は 500 Å であった。その後、N 2中で120℃、 2時間熱処理を行った。熱処理後の膜厚は 400 Å であり、赤外吸収スペクトルによって、PPV構造が完全には形成されず、一部中間体構造が残っていることを確認した。さらに、その上に実施例!と同様にして A 1 電極を蒸着して、素子を完成させた。

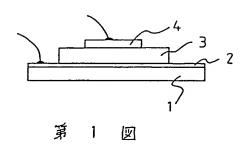
作製した 2 層積層型素子に、電圧 20 V を印加したところ 25 m A / cm * の電流密度で、輝度 0.05 cd / m * の黄色の発光が観察された。発光スペクトルのピーク波長は 550 nmで、PPV 中間体スピンコート薄膜の蛍光のスペクトルと一致していた。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図は本発明における有機エレクトロルミネッセンス素子の一実施例の概念的な断面構造を表す図である。

1····透明基板、2····透明電極、3····発光 쪕、4····電極





【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載 【部門区分】第3部門第3区分 【発行日】平成10年(1998)10月6日

【公開番号】特開平3-244630

【公開日】平成3年(1991)10月31日

【年通号数】公開特許公報3-2447

【出願番号】特願平2-43930

【国際特許分類第6版】

C08G 61/00

H05B 33/14

[FI]

C08G 61/00 NLF

H05B 33/14

手統領正裝(自発)

平成9年2月2/日

特許庁長官政

平成2年特許顧第043930号

2. 発明の名称

有機エレクトロルミネッセンス電子 ・

3. 補正をする者

事件との関係 特許出頭人

住所 大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(209) 住友化学工艺株式会社 名称

代去者 焱 英雄

4. 代理人

大阪市中央区北浜四丁目5番33号

名称 住女化学工架株式会社内

井理士(9828) **久保山 隆** 氏名

5. 補正により増加する請求項の数

6. 補正の対象

明練審全文

7. 補正の内容

別紙の通り

明细毒

3. 発明の名称

有機エレクトロルミネッセンス来子

2. 特許請求の範囲

(1) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層を有する 有機エレクトロルミネッセンス未子において、放発光層として、一般式 (1)

-AI-CH-CH-(1)

(Arは炭素数6以上の芳香族炭化水来基、あるいは放芳香族炭化水素基に炭 案数1~220炭化水素基、または炭素数1~22のアルコキシ基を1ないし2 国位換した核量換体基、あるいは炭素数4以上のヘテロ電芳香族炭化水素基を表 す。〉で示される繰り返し単位を有し、下記一般式(11)

B-CH,-Ar-CH,-B

(II) (Arは前記の定義と同じであり、Bは



[R,およびR,は最素数1~8のアルキル基、X*は対イオン]を表す。)

で示されるモノマーをアルカリと反応させることにより得られる例類にスルホニ ウム塩を有する共役系高分子の中間体、またはそれをアルコール海螺と反応させ ることにより行られるアルコキシ基を倒壊に有する高分子中同体、またはスルホ 二ウム塩を有する共役系高分子の中間体に芳香族スルホン酸を反応させることに より得られるスルホン散塩を倒鎖に有する高分子中間体を窓位以上200℃未満 で熱処理することで得られる共役系高分子を含む確認を用いることを特徴とする 有機エレクトロルミネッセンス素子。

(2) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極間に発光層を有する 有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層として、前求項1記載の 一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、一般式(11)

X,-CH-Ar-CH-X, (111)

(Arは請求項1における定義と同じであり、X。はハロゲンを表す。)

で示されるジハロゲン化合物をアルカリを用いて育賞合して得られる共校系成分子を含む種族を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス来子。
(3) 少なくとも一方が透明または半週明である・対の電極所に発光層を有する
有機エレクトロルミネッセンス来子において、鉄角光層として、誘球項1記録の一般式(1)で示される繰り返し単位を有し、需求項2記載の一般式(1 I I)で示されるジハロゲン化合物にトリアリールホスフィンを作用させて得られるホスホニウム塩化合物と、一般式(I V)

OHC-Ar-CHO (IV)

(A 1は開水項1における定義と同じであり、X はハロゲンを表す。)
で示されるジアルデヒド化合物とを開展合して得られる共役系高分子を含む地膜を用いることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

3. 発明の詳細な説明

(東端上の利用分野)

本究明は、有機エレクトロルミネッセンス米子に関するものであり、群しくは 、作取方法が随便で安価な各種表示基置の発光体として用いられる有機エレクト ロルミネッセンス素子に関するものである。

【従来の技術

有複数光材料を用いたエレクトロルミネッセンス素子(以下EL案子という)は、無機EL案子にくらべ、駆動電圧が低くて輝度が高く、どのような色の呆光も容易に作ることができるという特徴があり、多くの試みが報告されていた。

(発明が解決しようとする課題)

これまで報告されてきた有機物 E L 業子は発光層を真空中で接着することによ

【R.およびR、は炭素数1~8のアルキル基、X な対イオン】を表す。)

で示されるモノマーをアルカリと反応させることにより暮られる側鎖にスルボニウム塩を有する共役系高分子の中間体、またはそれをアルコール海線と反応させることにより得られるアルコキン為を報録に有する高分子中間体、またはスルボニウム塩を有する共役系高分子の中間体に芳香族スルボン酸を反応させることにより得られるスルボン酸塩を側鎖に有する高分子中間体を整盘以上200℃未過で熱処理することで得られる共役系高分子を含む確議を用いる有機エレクトロルミネッセンス素子に係るものである。

また、本発明は、(2) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の電極 間に発光層を有する有機エレクトロルミネッセンス条子において、銃発光層とし て、前記(1) 記載の一般式(I) で示される繰り返し単位を有し、一般式(I II)

(Arは前記(1)における定義と同じであり、X。はハロゲンを表す。)で示されるジハロゲン化合物をアルカリを用いて結婚合して得られる典性系高分子を会む解釈を用いる有機エレクトロルミネッセンス楽子に係るものである。

また、本発明は、(3) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の名価 関に発光層を有する有徳エレクトロルミネッセンス累子において、放発光層として、前記(1) 記載の一般式(I) で示される銭り返し単位を有し、前記(2) 記載の一般式(III) で示されるシハロゲン化合物にトリアリールホスフィン を作用させて得られるホスホニウム塩化合物と、一般式(IV)

(Arは前記(1) における定義と同じであり、X,はハロゲンを表す。) で示されるジアルデヒド化合物とを印置合して得られる共役系高分子を含む薄度 を用いる有機エレクトロルミネッセンス妻子に係るものである。

 り作製していた。しかしながら、真空感着法では大量生産に向かず、また大面積の第子を作受するには限度があった。また、EL象子をLCDなどの非免光性のパックライト限明として用いる場合、大面後化の要求は大きく、大量生産も必要である。ところが、これまでよく用いられているトリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムやアントラセン切の右機物値分子黄光物質を発光層に用いた場合、単独の物質では強布による種類化は容易ではない。したがって、EL素子のために得真を作製しようとすると、真空蒸着法等、展られた展展方法しか取り得なかった。また、ポリビニルカルパゾールを代表とした高分子半導体にベリレンやトリフェニルブタジエンなどの蛍光物質を分散させたものをスピンコーティングしてEL素子の発光層にするばみがある (Pelymon, 24, 748(1983))が、展の強度や均一な発光面を得るのに問題がある。

(最頭を解決するための手段)

従来、 導種性高分子として依付されている共役系高分子の中で蛍光を示すもの があることに発目して軽金検討した結果、共役頭の短いものを発光材料として用 いると、スピンコーティング法やキャスト法等によって類便に薄膜化が可能で、 しかも大面積で発光効率の高いE1系子が得られることを見い出し、本発明に到 達した。

すなわち、本発明は、(1) 少なくとも一方が透明または半透明である一対の 電極間に発光層を有する存儀エレクトロルミネッセンス業子において、核発光層 として、一般式(I)

(Ar は疑惑数6以上の労者族政化水素基、あるいは放労者放敗化水素基に数 条数1~22の関化水素基、または炭素数1~22のアルコキシ基を1ないし2 個置抗した核置換体基、あるいは炭素数4以上のヘテロ最労者其炭化水素基を表 す。)で示される繰り返し単位を有し、下配一般式(11)

(Arは前記の定数と同じであり、Bは

$$R_1$$
 $S \times X_1$

ンジイル、および放棄数1~22のアルコキシ基が一ないし二億度した2,6-ナフタレンジイルからなる群から選ばれる基を少なくとも1つ合む前記(1)~ (3)のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子に係るものである

以下に本発明について詳細に説明する。

本発明の有機E上素子の発光層として用いる一般式 (1) に示す共役系高分子の合成協としては、以下に述べる方法を用いる。

・ 特開昭59-199746および特別平1-254734号公報に記載されているスルホニウム塩分解法では一般式(II)

(Arは決定数6以上の方音族故化水系基、あるいは波方音族故化水泵基に決定数1~22の政化水承基、または美宗数1~22のアルコキシ基を1ないし2個 監検した技術技体基、あるいは炭素数4以上のヘテロ原方管族技化水素基を表し、Bit

【R,およびR。は、供茶数1~8のアルキル基、X"は対イオン】を安す。)で示されるモノマーを水溶液中、約0℃でアルカリと反応させることにより得られる例頃にスルホニウム塩を有する共役系高分子の中間体、それをアルコール溶送と反応させることにより得られるアルコキシ基を例頃に有する高分子中間体、あるいはスルホニウム塩を有する共役系高分子の中間体に労養飲スルホン酸を反応させることにより得られるスルホン酸塩を倒額に有する高分子中間体を熱処理することにより一般式(1)に示される共役系高分子を得ることができる。

次に、特別昭59-199746号公報に記載の脱ハロゲン化水素法では一般 式 (111)

$$X_1-CH-Ar-CH-X_1$$
 (111)

(Arは、前記の定義と同じであり、X。はハロゲンを表す。)

で示されるジハロゲン化合物を抱張中で、tーブトキシカリウムなどのアルカリ により総理合することにより一般式 (I) の共役系高分子を得ることができる。 VILLIZ反応法では、上記一般式(I I I)で示されるアハロゲン化合物にトリフェニルホスフィンなどのトリアリールホスフィンを作用させ、ホスホニウム塩としてこれをジアルデヒド化合物(OHC-Ar-CHO、Arは上記のものと同様)を反応させて一般式(I)の共快系育分子が得られる。

以上の合成方法のうちで、スルホニウム塩分解在、風へロゲン化水素法が、発 光材料により適した、重合度が比較的高く、共役最長の比較的短い共役系高分子 が得られるので好ましい。

上記の共役系高分子中の民業数6以上の芳香散映化水業蓄としては成本数6以上の芳香順化合物。あるいはその核活換体が好ましい。炭素数6以上の芳香順化合物としてはpーフェニレン、2.6-ナフタレンジイル、5.10-アントラセンジイルが何示され、好ましくはpーフェニレンである。核密検芳香飲炭化水素基としては炭素数1~22のゲルカキシ基を1ないし2級技権機したものが好事に用いられる。

伝換基である炭素敷1~22の炭化水準基炭換基としてはメチル、エチル、プ ロピル、プチル、ベンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ラウリル、オクタ デシル基などが例示される。また、炭素数1~22のアルコキシ基としてはメト キシ、エトキシ、プロピルオキシ、ベンチルオキシ、ヘキシルオキシ、ヘプチル オキシ、オクチルオキシ、ラウリルオキシ、オクタデシルオキシ基等が例示され る。核位換労者放基について、より具件的にはモノメチルー p - フェニレン、モ ノメトキシーpーフェニレン、25ージメゲルーpーフェニレン、25ージメト キシーヮーフェニレン、モノエチルーヮーフェニレン、2.5 ージエトキシーヮー フェニレン、1.6 ージエチルーゥーフェニレン、モノブチルーゥーフェニレン、 モノプトキシーヮーフェニレン、モノプチルーヮーフェニレン、1.5 ージプトキ シー pーフェニレン、4.5 ージヘプチルーpーフェニレン、4.5 ージヘプトキシ -p-フェニレン、25 ージオクチル-p-フェニレン、2.5 ージオクトキシー ローフェニレン、2.6 ージラウリルーローフェニレン、2.5 ージラウリルオキシ - p -フェニレン、1.5 -ジステアリル-p-フェニレン、1.6 -ジステアリル オキシーヮーフェニレン等が何示される。これらの中でヮーフェニレン、ヮーフ ェニレン核型炎体が発光輝度の高い有機ELを与えるので好ましい。

本発明のEL素子の構造を第1図に示す。FL素子の製造過程で用いる透明な 特膜電極としては専電性の金属酸化物数、半透明の金属再膜等が用いられる。こ の電極の材料として具体的には、インジウム・スズ・オキサイド(I TO)、数 化スズ (NESA)、Au、Pi、Au、Cu等が用いられ、競球としては50A~1μm 型度、好ましくは、100 A~500人程度であり、作戦方法としては、真空蒸棄法

上記の共役系高分子の党光暦は、一般式(『)で示される高分子の中間体のお 液を電極上にスピンコーティングは、キャスト法で再版を形成することができる。また、共役系高分子自体が治域に可迫な場合は、共役系高分子の指揮を同様に して背叛を形成することできる。

、スパッダリング法、メッキ法などが用いられる。

発光層の腹原は特に限定されないが、たとえば50人~10μm、電流密度を上げ て発光効率を上げるために行ましくは100 人~1μmである。

本発明の有機区上未子は例えば第1 図で示すように、透明基板1上に前記の透明電極2、共役系高分子の発光層3、電極4 を順次設けることにより得られるが、より発光効率を上げる目前で電荷輸送体局を誘発光層の片側または両側に設ける、すなわち、透明電極上に(発光層/電荷輸送器)、(電荷輸送層/発光層) または(環荷輸送局/発光層/電荷輸送局)を設ける構造をとることもできる。

電荷輸送層としては、何えば特別項59-194393号公報等に記載の公知 の化合物を用いることができる。具体的にはトリフェニルジアミン領導体、ベリ レン誘導体等が好ましく挙げられる。さらにポリー2.8 - チエニレンピニレン等 の共役系高分子等も用いることができる。

本発明のE1条子の電子在入駐福の材料としては、Al. Ia、 Na、Na-Ag合金、 In-Ag合金、グラファイト再該等のイオン化エキルギーの小さい金属が好ましく 用いられる。 版写は50A~1 μmの東子をできる限り稼くするために好ましくは 、500 A~1000Aで、作数方法としては真空蒸着法、スパッタリング法等が用い られる。

【発明の効果】

本発明のビレ素子における発光層は熱的に安定であり、共役系高分子中間体あるいは共役系高分子は有機熔媒に可溶であり試彫在に富み、素子作戦が容易に行

使用する一般式 (1) の共役系高分子をスピンコート伝あるいはキャスト伝で 均一な薄膜を得るにはその分子量は十分高いことが必要である。重合度は5以上 であり、より好ましくは10~50000である。具体的にはゲルバーミエショ ンクロマトグラフィーによる分子量政定において分子量2800の環準ポリステ レンに相当する海保溶出位電以前に浴出する高分子量を有するものがより効果的 である。

スルホニウム塩分解法で得られる高分子中間体を用いる場合には、井役系高分子に転換するために倒類の誤離処理を行う。既配処理として光エネルギー、原を与える方法が一般的であるが、加熱処理が呼ましい。倒菌の熱配難処理によって共役領長を形成させる際、熱処理温度によって共役領長を規定できる。すなわち、ある一定の温度以下であれば熱処理度が高いほど共役領長が長くなる。したがって熱処理強度としては共役領長を領節するため、一般的に、発光材料として用いる場合は比較的共役領長が短い方が呼ましいので低温加熱処理を行うのが好ましい。具体的な熱処理復度例としてポリーpーフェニレンビニレンスルボニウム塩中間体を挙げると、発光材料として用いる場合は玄道~200℃で熱処理を行うのが好ましい。無処理時間については、倒額の股極反応が起こる時間であれば特に制限はなく、一般的には10分~20時間、好ましくは30分~8時間程度である。熱処理する瞬の雰囲気については、高分子フィルムの変質が起こらない野囲気、特に概率、空気による酸化反応が起こらない雰囲気であれば特に限定されず、一般的にはNo An He等の不衝性ガス雰囲気であり、また真空下あるいは不循性様体中であってもよい。

高分子中間保スルホニウム塩の対イオンX * については、Cl*、Br*等のハロゲンイオン、さらにそのハロゲンイオンを設施することによって、Br*、p-トルエンスルホン酸イオン等の化合物イオンとすることもできる。対イオンの種類によって高分子中間体スルホニウム塩の性質は長なり、ハロゲンイオンを例にとればに、よりもBr*が対イオンである方が熟脱離反応が起きやすい。対イオンがBr*の場合にはRf*ージメデルホルムアミド等の有機物提可物となり、p-トルエンスルホン酸イオンの場合には高分アスルホニウム塩中間体例鎖をアルコキシ基化することが可能である。

25.

本発明によるE1素子によれば、パックライトとしての面状光滅、フラットパ キルディスプレイ等の銭数として好適に使用される。

(実施例)

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって何 ら解設されるものではない。

实览例

特関平1-79217号公報に記載の方法に従い、1,5-ジへブチルオキシー pーキシリレンジプロミドモ・コブトキシカリウムで確重合して、ポリー2,6 ー ジへブチルオキシーpーフェニレンピニレン(HIO-PPV)を得た。このクロ ロボルム倍数を、ITO存該をスパッタリングによって200人の厚みで付けたガ ラス基板上に回転数2000rps のスピンコーティング法により1000人の厚みで性 し、発光層とした。さらに、その上にAI電程を蒸着によって1000人の厚みで作 気した。ITO電板、AI 環框には絶ペーストで選子をとり、エポキシ樹脂で固 定した。

作製した有徴E1素子に、電圧40Vを印加したところ、2 5mA/cm の電流密度で、焊度A 06cd/m の黄檀色の発光が確認された。発光スペクトルのビーク被長は680m でHO-PPVスピンコート薄膜の金光のスペクトルと一致していた。また、発光強度は電流密度に比例して増加した。

実施例 2

特別平1-9221号公報に記載の方法に従い、2.5 ーチエニレンジスルホニウムプロミドをアルカリで重合し、メタノールと反応させてポリー2.5 ーチエニレンピニレン (PTV) の中間体であるポリー2.5 ーチエニレンメトキシエチレンを得た。1 TO麻原をスパックリングによって200人の厚みで付けたガラス基板に、得られたPTV中間体の別 8 ージメチルホルムアミド (以下DMF) 海液を回転数2000rps のスピンコーティング法により100人の厚みで鉛布した。その後、N,中で200 で、2時間熱処理した。熱処度することによりPTV中間体の 原厚は400人に減少していた。ここで、赤外吸収スペクトルを測定したところ1100cm*の中間体特有の吸収ピークがなくなっていたことからPTV相適を確認し ・電布輸送層とした。 次いで、特別昭59-199745 の配案に従い、pーキシリレンビス (ジエチルスルホニウムブロマイド) を水泊液中、水酸化ナトリウム水路 放を値下して置合し、ポリーpーフェニレンビニレン (以下PPV) の中間体で あるポリーpーフェニレンビス (ジエチルスルホニウムブロマイド) エチレン (以下PPV中間体) 水均液を得た。

その上に、上記PPV中間体水溶液を回転数2000rpm でスピンコーティングした。このときの腹厚は500 Åであった。その後、N、中で120 ℃、2時間熟処理を行った。熱処理後の腹厚は400 Åであり、赤外吸収スペクトルによって、PPV構造が完全には形成されず、一所中間体質造が扱っていることを限認した。さらに、その上に実施例1と同様にしてA1 電極を登帯して、未子を完成させた。

作製した2回技用型素子に、電圧20Vを印加したところ55m A/cm の電気密度で、厚度0.45cd/a の黄色の発光が観察された。発光スペクトルのピーク波及は550m で、PPV複誌の催光のスペクトルと一致していた。

4. 図虹の簡単な説明

類1回は本風朝における有機エレクトロルミネッセンス素子の一実施例の概念 的な動画構造を表す図である。

1 ···· 透明基板、2 ···· 透明電框、3 ···· 発光 層、4 ···· 電框